Über

Acetyl- und Chloracetyl-Derivate

des Diphenyls sowie des Di- und Tri-Phenylmethans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Hoffmann

aus Frauendorf i. P.

ACAD. LUGDUNO BAT.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1905.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines teuren Vaters.

Einleitung.

Die Einführung des Chloracetylrestes in aromatische Verbindungen gelingt nach der Friedel-Crafts'schen Synthese durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe. Auch einfach halogensubstituierte Verbindungen, wie Chlor- und Bromtoluol und Homologe reagieren noch leicht mit Chloracetylchlorid unter Bildung eines Ketones. Ebenso glückte die Einführung des Acetyl- resp. Chloracetylrestes in Phenol und Phenoläther. Dagegen ist es nach Gattermann[1] nicht gelungen in Nitrobenzol ein Säureradikal einzuführen, und verhalten sich Nitrokohlenwasserstoffe derartig indifferent, dass sogar Behn Nitrobenzol als Verdünnungsmittel zur Friedel-Crafts'schen Synthese verwendete. Zur Erreichung einer Ketonsynthese benutzte jedoch Gattermann erfolgreich Nitrophenoläther und führte dieselbe mit o. Nitroanisol resp. Phenetol und Acetylchlorid aus.

1) Ber. XXV. II. 3523.

Gänzlich versagten weiterhin Versuche, die bezweckten, im Dichlorbenzol ein Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe zu substituieren, sodass man derartige Verbindungen nur durch Chlorierung von Acetophenon erhalten kann.

Johannssen[1] und Eras[2] gelang es sogar, Diketone des Anisols und Phenetols nach obiger Reaktion herzustellen.

Victor Meyer[3] zeigte, dass das Mesitylen leicht ein Diketon bildete, und er stellte zuerst das Diacetyl-1, 3, 5-Trimethylbenzol dar = $C_6H(CH_3)_3(CO.CH_3)_2$. Ihm gelang es jedoch nicht, einen dritten Acetylrest einzuführen.

Louise[4] konnte 3 Wasserstoffatome des Mesitylens durch Benzoylreste substituieren und erhielt so das

Mesityltriphenylketon

$C_6(CH_3)_3(COC_6H_5)_3$

Auch Hildebrandt[5] kam auf Veranlassung von F. Kunckell leicht zu einem Triketon des Mesitylens, indem er Chloracetylchlorid auf Acetomesitylen einwirken liess.

$C_6(CH_3)_3(CO\,CH_2\,Cl)_2\,CO\,CH_3$

Mit Phosphorpentachlorid liefern Chlorketone zunächst meist unbeständige Trichlorverbindungen von dem Schema

$R - C\,Cl_2\,CH_2\,Cl,$

---

1) Inaug.-Diss. Rostock. 1898.
2) Inaug.-Diss. Rostock 1904.
3) Ber. XXIX. II. 1413.
4) Compt. rend. 98, 151—153.
5) Inaug.-Diss. Rostock. 1902.

die dann durch Salzsäureabspaltung in α-β-Dichlorstyrole

$$R - CCl = CHCl$$

übergehen. Um möglichst reine Styrole zu bekommen, erwies sich als zweckmässig ein mehrmaliges Destillieren unter vermindertem Druck.[1] Um noch weiteres Halogen abzuspalten zur Bildung eines Chloracetylens

$$RC \equiv CCl$$

und endlich eines halogenfreien Acetylens

$$RC \equiv CH$$

wurden mit Dichlorstyrolen mannigfache Versuche angestellt, indem sowohl mit alkoholischer Kalilauge, als auch mit dem stärksten halogenentziehenden Reagenz, dem metallischen Natrium, unter verschiedenen Abänderungen operiert wurde

So erhielten Gotsch,[2] Koritzky[3] und andere unter Anwendung dieser Reaktion aus einer grossen Anzahl Halogenketonen, beziehungsweise deren α-β-Dichlorstyrolen glatt Acetylene.

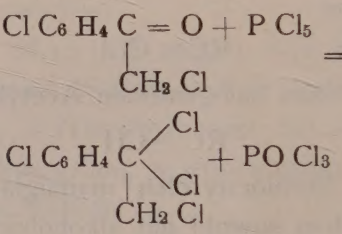
Eras[4] schon hatte mit bedeutenden Schwierigkeiten zu kämpfen, und er konnte nur dann eine völlige Chlorabspaltung erzielen, wenn er sein Dichlorstyrol in ätherischer Lösung mehrere Tage im eingeschlossenen Rohr im Bombenofen mit metallischem Natrium auf 120° erhitzte.

---

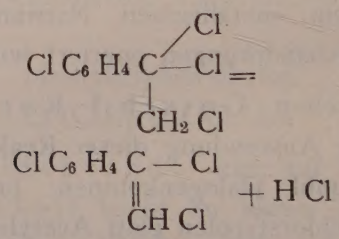
1) Ber. XXXIII. II. 3262—3263.
2) Inaug.-Diss. Rostock. 1900.
3) Ber. 33. 3261.
4) Inaug.-Diss. Rostock 1904.

Bei Versuchen, die ich mit Chlormethyl-p.Chlorphenylketon vornahm, zeigte sich eine gewisse Abweichung von den eben genannten Reaktionen. Während es mir noch gelang, mittels Phosphorpentachlorid und nachfolgender Destillation im Vakuum ein entsprechendes parasubstituiertes α-β-Dichlorstyrol nach folgendem Schema

A.



B. Destillation im Vakuum



zu erhalten, so konnte ich aus diesem Dichlorstyrol, trotz mannigfachster Versuche, keine weitere Abspaltung von Halogenatomen erzwingen. Es wurde einmal mit alkoholischer Kalilauge operiert zur Darstellung eines Chlorphenylchloracetylens

$$Cl\,C_6\,H_4\,C \equiv C\,Cl,$$

ein andermal mit metallischem Natrium, um zu einem Diphenyldiacetylen

$$HC \equiv C\,C_6\,H_4\,C_6\,H_4\,C \equiv CH$$

zu gelangen. Einen gleichfalls negativen Verlauf

hatten Chlorabspaltungsversuche, die Hildebrandt mit durch zwei Chloracetylreste substituierten Ketonen und den entsprechenden α-β-Dichlorstyrolen anstellte. So konnte genannter Chemiker weder bei einem aus Dichloracetyl-Mesitylen erhaltenen Bisdichlorvinyl-Mesitylen, noch aus dem vom Dichloracetyl-1, 3, 5-Triäthylbenzol abgeleiteten Bisdichlorvinyl - 1, 3, 5 - Triäthylbenzol, Abspaltung von Chloratomen erreichen.

Es ist somit ersichtlich, dass in den Cl- resp. Br-substituierten Styrolen die Halogenatome zum Teil ungleichartig fest gebunden sind, woraus sich dann auch ihr häufig abweichendes Verhalten gegenüber halogenentziehenden Reagentien folgern lässt.

Ferner versuchte ich in Diphenyl, Monobromdiphenyl, Dibenzyl, Diphenylmethan und Triphenylmethan eine und zwei Chloracetylgruppen einzuführen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Ketone bildeten sich unerquickliche Produkte, die bei der Destillation zum grössten Teil verkohlten.

Von Interesse für meine Abhandlung zeigten sich noch die Substitutionsfähigkeiten oben genannter Verbindungen, die verschiedentlich schon untersucht worden sind.

Bekanntlich lässt sich im Benzolkern ein Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzen, indem Diphenyl entsteht,

bei dem die Benzolringe direkt mit einander verbunden sind.

Bei Diphenylmethan, Triphenylmethan und Dibenzyl werden dagegen die zwei Phenylgruppen durch die Methylen- resp. Äthylengruppe zusammengehalten.

Schon Schultz[1] hat bewiesen, dass beim Diphenyl der Eintritt eines Substituenten, z. B. der Nitrogruppe oder Halogen Isomere entstehen, da die Substituenten in Ortho-, Para- und Meta-Stellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste treten können. Mit Vorliebe bilden sich 4-4[1], d. h. Di-p-Derivate.

Gautier[2] zeigte, dass aus Halogensäurechloriden und Benzolkohlenwasserstoffen mittels der Friedel-Crafts'schen Synthese Halogenketone zu erhalten seien.

A. Collet[3] stellte auf diese Weise aus Chloracetylchlorid und Diphenyl das 4. Monochloracetyldiphenyl

$$C_6H_5C_6H_4C(=O)CH_2Cl$$

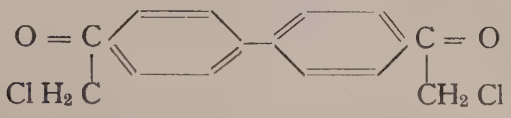
dar.

Um zwei Acetylreste in das Diphenyl einzuführen, schlug ich den von Victor Meyer[4] angegebenen Weg zur Darstellung von Diketonen ein. Hiernach liess ich die sechsfache Menge des angewandten Diphenyls von Aluminiumchlorid einwirken

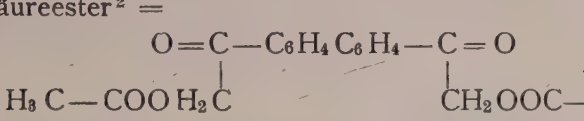
---

1) Ann. 207, 363.
2) Ber. XIX. R. 487.
3) Chem. Centralbl. 1897. II. 26.
4) Ber. XXIX. II. 847.

unter Anwendung der von Verley[1] angegebenen Modifikation der Friedel-Crafts'schen Synthese. Auf diese Weise erhielt ich ein diparasubstituiertes Diphenyl,

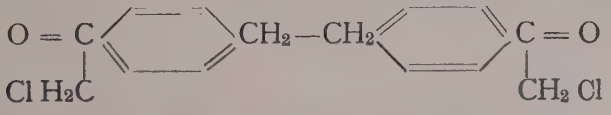


das 4 . 4[1] -Di-chloracetyldiphenyl. Dieses bildet leicht durch Kochen mit essigsaurem Kalium den Di-Essigsäureester[2] =



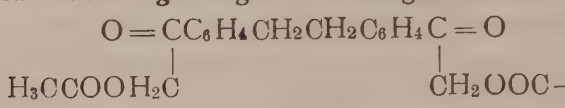
Ähnliches Verhalten wie Diphenyl zeigte auch das nach den Angaben von A. Messinger und Corney[3] dargestellte Dibenzyl. Zur Charakterisierung der Substitutionsfähigkeiten dieses Kohlenwasserstoffes haben A. Stilling und R. Fittig[4] Halogen- und Nitroderivate dargestellt. So bildeten sich bei Einwirkung von Brom auf Dibenzyl: Dibenzylbromid und 2 p. Dibromdibenzyl. Rauchende Salpetersäure lieferte neben 2 p. Dinitrodibenzyl ein Isodinitrodibenzyl.

Unter Beobachtung der gleichen Bedingungen wie bei der Diketonisierung des Diphenyls gelangte ich auch hier zu einem 4 . 4[1]- Di-chloracetyldibenzyl



1) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17, 906—914.
2) Treutler, Inaug.-Diss. Rostock. 1900.
3) Ber. XXIII. 1115.
4) Ann. 173, 266 u. 260.

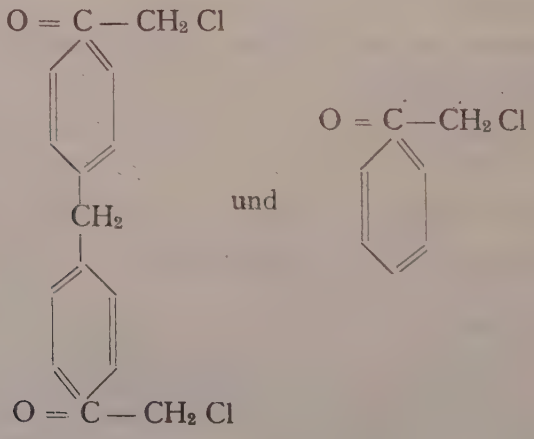
und dem zugehörigen Di-Essigsäureester =



Staedel[1] erhielt zuerst ein Ortho-, Meta- und Para-Mononitrodiphenylmethan, sowie ein p.p.Dinitrodiphenylmethan. L. Gattermann und Rudt[2] gelang es, noch ein m.m.Dinitrodiphenylmethan zu isolieren.

Auch ich glaubte Disubstitutionsprodukte bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Diphenylmethan erhalten zu haben. Es resultierten zwei wesentlich verschiedene Ketone vom Schmelzpunkt 120° C und 56° C. Die Constitution dieser Verbindungen wurde sowohl durch Überführung derselben in die zugehörigen Säuren vermittels Oxydation mit Kaliumpermanganat, als auch durch die Darstellung zahlreicher Derivate bewiesen.

Die Konstitution der Verbindungen ist demnach folgende:



1) Ann. 283, 154 u. 157—160.
2) Ber. XXVII. 2295.

Während Salpetersäure isomere Para- und Meta-Dinitroderivate des Diphenylmethans bildet, entstanden beim Eintritt der gleichfalls elektronegativen Chloracetylreste keine Isomeren. Es lieferte eine Ketonisierung nach Friedel-Crafts durch langsames Eintragen von Aluminiumchlorid in das Reaktionsgemisch ein diparasubstituiertes Diphenylmethan, während eine Ketonisierung unter Evakuierung bei Wärmezufuhr ein Monochloracetylbenzol ergab. Eine Erklärung für letzteren Vorgang ist darin zu finden, dass das Aluminiumchlorid infolge der erhöhten Temperatur eine Zersetzung des Diphenylmethans herbeigeführt hat. Auch war die Ausbeute eine äusserst geringe, was darauf zurückzuführen ist, dass bei der Umsetzung eine Reihe anderer Substanzen entstanden ist, die ihre Entstehung ebenfalls dem Zerfall des Diphenylmethans verdanken.[3] Von der Dauer des Versuches und von der Menge des Aluminiumchlorids werden diese Zersetzungsprodukte viel weniger beeinflusst, als von der Temperatur.

Anschütz[2] hat in seinen Beiträgen zur Kenntnis der Wirkung des Aluminiumchlorids nachgewiesen, dass keine der in neuerer Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden so verschiedenartige Substanzen liefert wie die 1877 entdeckte Friedel-Crafts'sche Chloraluminiumreaktion.

---

1) Elbs II. 136.

2) Ann. 235, 150 flg.

Bei der Darstellung des Diphenylmethans durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol hatte Friedel und Crafts[1] anstatt des von A. Zincke[2] angewandten Zinkstaubs zweckmässig Aluminiumchlorid benutzt. Es hat also in diesem Falle das Aluminiumchlorid den Aufbau des Diphenylmethans herbeigeführt. Bei einer Ketonisierung mit Chloracetylchlorid begünstigte jedoch das Aluminiumchlorid den Abbau und bewirkte eine Zersplitterung des Moleküls.

Einen wesentlichen Beitrag über die Spaltbarkeit des Diphenylmethans hat neuerdings K. Auwers[3] geliefert. So bewies er durch eine einwandfreie Synthese, dass bei der Bromierung von Tetramethyl-p. Dioxydiphenylmethan

$$OH\,(CH_3)_2\,C_6\,H_2 - CH_2 - C_6\,H_2\,(CH_3)_2\,OH$$

anstatt eines Di- und Tetrasubstitutionsproduktes beträchtliche Mengen Dibrom-p. Xylenol

$$C_6H\,(CH_3)_2\,Br_2\,OH$$

isoliert werden konnten. Nur bei besonderer Abschwächung der Reaktion konnte eine normale Bromierung ohne Spaltung ermöglicht werden. Eine Reihe ähnlicher Untersuchungen liess K. Auwers die Gesetzmässigkeit erkennen, „dass die Spaltbarkeit solcher Diphenylmethanabkömmlinge mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Methylgruppen wächst."

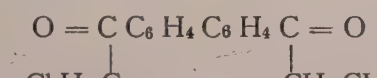
---

1) Compt. rend. 84, 1392, 1450.
2) Ann. 159, 374,
3) Chem. Centralbl. 1904. 23, 1518.

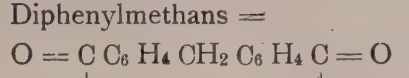
Nach Versuchen von R. Boehm[1] werden Polyoxydiphenylmethane in der Regel durch kurzes Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge in einkernige Spaltungsprodukte zerlegt.

Meine Versuche erstreckten sich weiter auf die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die erhaltenen Diketone

a) des Diphenyls =



b) des Diphenylmethans =



c) des Dibenzyls =

Die Carbonylsauerstoffatome durch 2 Chloratome zu ersetzen gelang mir nicht, sondern das Phosphorpentachlorid wirkte zersetzend auf die hochmolekularen Verbindungen ein. Die Ausführung dieser Versuche gebe ich ausführlich im experimentellen Teil wieder.

Auch die Einwirkung von Cloracetylchlorid auf Triphenylmethan untersuchte ich eingehend.

Bis jetzt sind nur einige Nitroderivate des Triphenylmethans bekannt. Tschacher[2] erhielt

---

1) Ann. 318, 230.
2) Ber. XXI. 188.

ein Meta- und Para[1]- Monoderivat, während ein mit drei NO_2-Gruppen versehenes Triphenylmethan von E. u. O. Fischer[2] immer nur als paraständig erhalten ist.

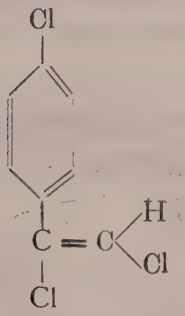
Drei Chloracetylreste in das Triphenylmethan nach Friedel-Crafts Synthese einzuführen, misslang. Nach Verleys Methode unter Wärmezufuhr spaltete sich dieser Kohlenwasserstoff.

Zur Charakterisierung der erhaltenen Chlorketone stellte ich nach der von Korten und Scholl[3] angegebenen Methode die entsprechenden Oxime her.

1) Ber. XXIII. 1622.
2) Ann. 194, 254.
3) Ber. XXXIV. 1901.

Experimenteller Teil.

p. Chlor-α-β-Dichlorstyrol.



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte ich 50 g Chlormethyl-p. Chlorphenylketon mit ungefähr 100 g Phosphorpentachlorid auf dem Sandbade am Rückflusskühler. Unter lebhafter Entwickelung von Salzsäuredämpfen verflüssigte sich das Gemisch. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde sodann die gelbliche Flüssigkeit in eine Porzellanschale gegossen, mit Eiswasser versetzt und unter öfterem Umrühren längere Zeit stehen gelassen, um das überschüssige Phosphorpentachlorid zu zersetzen. Auf dem Boden der Schale setzten sich gelbe, ölige Tropfen ab. Dieselben wurden mit Äther aufgenommen und diese

Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Alsdann wurde der Äther abgedampft und der Rückstand einer dreimaligen Fraktionierung unter vermindertem Druck unterworfen. Das zunächst entstandene Trichloräthyl-p. Chlorbenzol spaltete hierbei Salzsäure ab und ging in p. Chlor-α-β-Dichlorstyrol über. Bei 10 mm Druck und einer Temperatur von 135° bis 140° C ging die Verbindung als ein wasserhelles, klares Öl über. Das spezifische Gewicht des Styrols ist bei 16° = 1,4210.

Chlorbestimmungen.

I. 0,1943 g Substanz lieferten 0,4064 g Ag Cl, entsprechend 0,1008 g Cl.

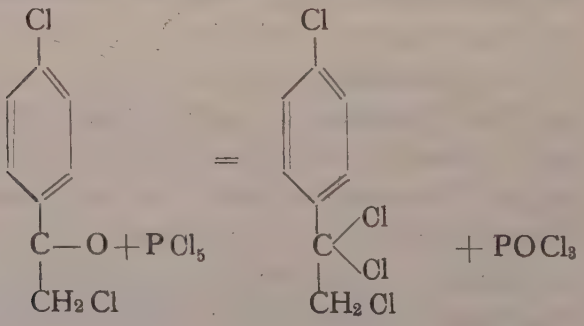
II. 0,1916 g Substanz lieferten 0,3957 g Ag Cl, entsprechend 0,0982 g Cl.

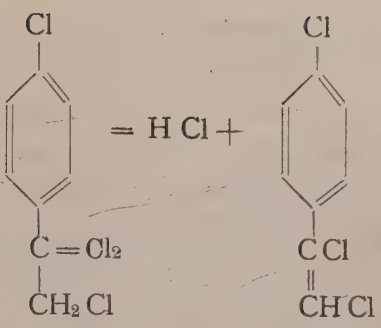
Berechnet:	Gefunden:	
für $C_8 H_6 Cl_2$	I.	II.
Cl = 51,32 %	51,87 %	51,24 %.

Bei gewöhnlichem Druck siedet das Styrol unter geringer Zersetzung bei 268—273°.

Die Umsetzung gibt folgendes Schema wieder:

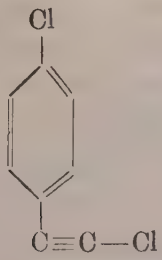
a)



b) 

A. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf p. Chlor-α-β-Dichlorstyrol.

Wie in der Einleitung angedeutet, hoffte ich aus diesem Dichlorstyrol durch Abspaltung von einem Molekül Salzsäure zu einem Chlorphenylchloracetylen



zu gelangen. Ich glaubte, das Styrol wurde dem p. Nitrochlorbenzol ähnlich mit alkoholischer Lauge reagieren. Hierzu berichtet C. Willgerodt:[1]

1. Kaliumhydroxydlösungen, dargestellt mit Hülfe absoluter oder doch hochprozentiger Alkohole, wirken

---

1) Ber. XV. 1002.

auf das p. Nitrochlorbenzol immer, wenn auch mehr oder weniger, reduzierend ein und zwar so, dass bei Temperaturen von 100° bis ungefähr 130° C Dichlorazoxybenzol, bei Temperaturen aber von 150° bis 200° C Dichlorazobenzol entsteht.

2. Die reduzierende Wirkung einer alkoholischen Kalilauge auf Paranitrobenzol kann durch Wasser bedeutend abgeschwächt, manchmal sogar ganz aufgehoben werden. Es liefert, am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, p. Nitrophenoläther als Hauptprodukt neben p. Nitrophenolkalium.

Abspaltungsversuche wurden wie folgt vorgenommen:

I. Zunächst stellte ich mir nach dem Verfahren von Waller[1] einen reinen absoluten Alkohol dar und bereitete mir mit diesem eine reine, konzentrierte alkoholische Kalilauge. 7 g des Styrols wurden mit 50 g dieser Kalilauge versetzt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade ungefähr zwölf Stunden erhitzt. Dieses Gemisch wurde nun mit Wasser versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Öl mit Äther abgehoben. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Es ging ein farbloses Öl über, welches den gleichen Siedepunkt wie das p. Chlor-α-β-Dichlorstyrol zeigte und sich auch sonst durch seinen Geruch als unverändertes Dichlorstyrol erwies.

---

1) Chem. Ztg. 1890, 23.

II. Bei weiteren Versuchen liess ich auf 5 g Dichlorstyrol 40 g alkoholische Kalilauge im Einschmelzrohr einwirken und erwärmte diese Mischung ein, zwei und drei Tage im Wasserbade bei 80 ° C. Es resultierte immer ein dunkelrotes, harziges Produkt, welches beim Öffnen des Druckrohres einen stark anisartigen Geruch hatte. Durch mühsames Auskratzen mit einem langen Drahte wurde die verharzte Masse aus der Röhre entfernt. Sodann wurde das Produkt mit Wasser durchweicht und mit Äther ausgeschüttelt. Letzterer nahm bald eine gelblich-rote Farbe an, da er einen Teil des Harzes gelöst hatte. Aus der ätherischen Flüssigkeit restierte beim Verdampfen des Äthers wieder eine rötliche, verharzte Masse, aus der es nicht möglich war, einen einheitlichen Körper zu isolieren. Auch das vom Äther nicht gelöste Produkt liess sich nicht weiter verarbeiten.

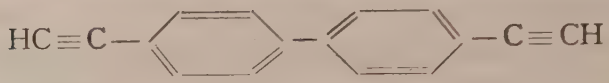
B. Einwirkung von metallischem Natrium auf p. Chlor-α-β-Dichlorstyrol.

Wie in der Einleitung angeführt, bediente sich F. Kunckell,[1] um aus einem α-β-Dichlorstyrol alle Halogenatome zu entfernen zwecks Darstellung eines Acetylenderivates, des stärksten halogenentziehenden Reagenzes, des metallischen Natriums.

Während diese Reaktion auf eine grosse Anzahl von Dichlorstyrolen mit stets demselben glatten Ver-

1) Ber. 3262–3263.

lauf ausgedehnt wurde, war es mir im vorliegenden Falle nicht möglich, ein halogenfreies Di-Phenylacetylen



zu erhalten.

Versuche wurden wie folgt angeordnet:

I. 15 g p.Chlor-α-β-Dichlorstyrol löste ich in einem Erlenmeyer in 50 ccm völlig wasserfreiem Äther und gab hierzu einen bedeutenden Überschuss von in Bandform gepresstem Natrium. Auch bei längerem Stehen des Reaktionsgemenges trat keine Veränderung ein, sodass ich es vorzog, durch Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler den Äther im Sieden zu halten und die Reaktion zu unterstützen. Nach fünfstündigem Erhitzen hatte das Natrium sich mit einer braunen Schicht überzogen und auch die Lösung hatte sich gelblich-braun gefärbt. Eine herausgenommene Probe wurde auf ein Uhrglas gebracht und auf dem Wasserbade der Äther vertrieben, wobei ein gelblicher, dickflüssiger Rückstand hinterblieb. Nach mehrmaligem sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, um etwa anhaftendes Chlornatrium zu entfernen, nahm ich mit einem ausgeglühten Kupferdraht eine Prüfung auf Chlor vor. Eine deutliche grüne Flammenfärbung zeigte, dass noch reichliche Mengen Halogen gebunden waren. Ich nahm daher eine nochmalige fünfstündige Erwärmung vor. Die noch warme ätherische Lösung filtrierte ich durch ein Faltenfilter, um sie von dem ausgeschiedenen Chlornatrium

und Teilchen metallischen Natriums zu befreien. Aus diesem Filtrat wurde sodann der Äther auf dem Wasserbade verdampft, wobei eine dickflüssige, ölige Masse von aromatischem Geruch hinterblieb. Diesen Rückstand reinigte ich, wie oben schon gesagt, und spülte alles mit Äther in einen Scheidetrichter hinein. Darauf versetzte ich allmählich mit viel Wasser und schüttelte so lange, bis der organische Körper glatt in den Äther übergegangen war. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther verdampft. Es blieb eine sehr schwer fliessende, gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich noch als halogenhaltig erwies.

Eine Chlorbestimmung von diesem Produkt lieferte folgende Zahlen:

0,4081 g Substanz ergaben 0,7944 g Ag Cl, entsprechend 0,1972 g Cl.

Es ergaben sich 48,32 % Cl, woraus sich erwies, dass wir hier nur unverändertes p. Chlor-α-β-Dichlorstyrol verunreinigt zurückerhalten hatten.

II. Ich glaubte einen besseren Erfolg zu erzielen, wenn ich mit einem höher siedenden Verdünnungsmittel, dem Benzol, meine Versuche anstellte. Ich mischte daher 10 g des Dichlorstyrols mit 70 g Benzol in einem Rundkolben und presste in denselben eine überschüssige Menge metallischen Natriums in Drahtform. Nach längerem Erhitzen mit aufgesetzten Rückflusskühler auf dem Sandbade färbte sich die Flüssigkeit braun, und auch der Natriumdraht überzog sich mit einer dunkelbraunen Schicht. Mehrfach herausgehobene Proben zeigten bei der Prüfung auf Chlor immer noch deutliche

Halogenreaktion. Endlich erhitzte ich fünf Tage hintereinander und fügte noch täglich metallisches Natrium hinzu. Schliesslich wurde das Reaktionsprodukt in eine flache Porzellanschale filtriert und das Benzol auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand wurde nun mit Hülfe von Äther in einen Scheidetrichter gebracht und genau wie schon früher weiter verarbeitet. Ich erhielt auch bei diesem Versuch als Endprodukt dasselbe halogenhaltige Dichlorstyrol, wenn auch in geringerer Menge, als bei der vorigen Behandlung. Ein grösserer Anteil ging schon unterhalb der Siedetemperatur des Styrols über.

III. Zu einem weiteren Versuch wurde als indifferentes Lösungsmittel Toluol angewandt.

5 g Styrol wurden mit Toluol vermischt und in einem Rundkolben mit 10 g in feine Stücke geschnittenen metallischem Natrium am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Natrium fing alsbald an zu schmelzen und sich zu kleinen Kügelchen zusammenzuballen. Nach zehnstündigem Erhitzen fügte ich nochmals 15 g Natrium hinzu. Es zeigte auch ein in dieser Richtung angestellter Versuch denselben negativen Verlauf, wie der zuvor beschriebene.

IV. Einwirkung von metallischem Natrium auf in Äther gelöstes Styrol unter Druck.

5 g Styrol löste ich in gerade ausreichender Menge wasserfreiem Äther und goss dieses Gemisch in ein Einschmelzrohr. In letzteres fügte ich 10 g metallisches Natrium hinein, welches in Bandform gepresst und in kleinere Stücke zerschnitten war.

Um zu einem ersehnten Resultate zu gelangen, unterwarf ich das Einwirkungsprodukt einer fünftägigen Erwärmung im Wasserbade bei 80° C. Die Lösung hatte hierbei eine dunkelrote Färbung angenommen, während sich das Natrium mit einem feinen gelben Pulver, einer vermutlichen Acetylennatriumverbindung, überschichtet hatte. Die ätherische Lösung wurde filtriert und der Äther abgedampft. In dem braunen Rückstand bildeten sich nach einiger Zeit weisse Krystallnädelchen. Es gelang mir, wenige dieser Krystalle, welche einen stark aromatischen Fenchelgeruch besassen, auf mechanischem Wege zu isolieren. Dieselben zeigten nur noch eine schwache Chlorreaktion, sodass ich annehmen durfte, dass hier das erwünschte Acetylenprodukt vorlag. Weiterhin nahm ich noch verschiedentliche Abänderungen mit diesem Versuch vor, indem ich unter sonst gleichen Bedingungen im Bombenofen erhitzte und die Temperaturen von 80° auf 150° C steigerte. Nur selten gelang es mir, die weissen Nädelchen zu erhalten. Auch war trotz peinlichster und sorgfältigster Behandlung die Ausbeute eine so geringe, dass es mir nicht möglich war, mit diesem Körper weitere Untersuchungen vorzunehmen.

p. Monochloracetyldiphenyl.

Dieses Keton wurde dargestellt nach den Angaben von A. Collet durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Diphenyl.

10 g Diphenyl wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und hierzu 10 g Aluminiumchlorid und dann allmählich 8 g Chloracetylchlorid gegeben. Die in der Kälte beginnende Reaktion wurde durch Erwärmen vollendet, wobei das Reaktionsprodukt sich dunkelrot färbte und schliesslich zähflüssig wurde. Nachdem der Schwefelkohlenstoff abgegossen war, wurde die im Kolben zurückgebliebene Aluminiumdoppelverbindung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht. Dieses dickflüssige Produkt zersetzte ich mit Eiswasser. Das Keton schied sich als gelbes Pulver ab. Dem Wasser setzte ich noch einige Tropfen Salzsäure zu und saugte sodann das erhaltene Keton auf einem Nutschfilter ab. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag, wie A. Collet angibt, bei 122° bis 123° C. Da zu meinen nachfolgenden Versuchen ein völlig reines Produkt vorliegen musste, so kochte ich dieses Keton noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler mit Alkohol und Tierkohle und krystallisierte aus Alkohol um. Hierbei musste ich die heisse alkoholische Lösung durch einen Heisswassertrichter filtrieren, um zu verhindern, dass sich der leicht auskrystallisierende Körper auf dem Filter ausschied. Das Keton krystallisierte in schönen weissen Nadeln. Die Ausbeute war sehr befriedigend und betrug ungefähr 80% der Theorie.

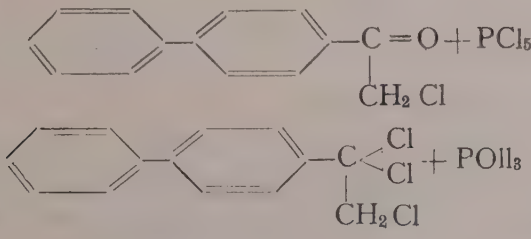
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p. Monochloracetyldiphenyl.

20 g Monochloracetyldiphenyl wurden mit 18 g Phosphorpentachlorid in ein Kölbchen gebracht und

mit aufgesetztem Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Der Inhalt verflüssigte sich bald unter heftigem Ausstossen von Salzsäuredämpfen. Nach sechsstündigem Erhitzen wurde dann das gelblich aussehende dickflüssige Reaktionsprodukt in mit Eis gut abgekühltes Wasser gegossen. Die ölige Flüssigkeit setzte sich auf dem Boden des Gefässes ab und erstarrte allmählich zu einem weissen wachsartigen Kuchen, der sich leicht kneten liess. Bei längerem Umrühren mit einem Glasstabe ballte sich dieses Produkt zu kleinen festen Kügelchen zusammen. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser wurde diese Verbindung mit Tierkohle in alkoholischer Lösung zur völligen Reinigung längere Zeit gekocht. Die heisse Lösung filtrierte ich durch ein Faltenfilter von der Tierkohle ab und liess aus dem alkoholischen Filtrat auskrystallisieren. Auch nach öfterem sorgfältigen Umkrystallisieren und unter Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel erhielt ich immer nur einen ungleichmässig schmelzenden weissen, krystallinischen Körper, dessen Schmelzpunkt zwischen 54 ° und 60 ° C lag.

Die chemische Umsetzung sollte sich im Bilde folgender Gleichung volziehen:

I.



Chlorbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

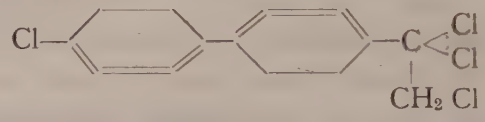
I. 0,1521 g Substanz gaben 0,2532 g Ag Cl, entsprechend 0,0628 g Cl.

II. 0,1756 g Substanz gaben 0,2896 g Ag Cl, entsprechend 0,0718 g Cl.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{14}H_{11}Cl_3$:	I.	II.
Cl = 37,65 %	41,27 %	40,88 %.

Eine zweite Annahme wäre auch, dass das Phosphorpentachlorid zum Teil chlorierend gewirkt hätte und so folgender Körper entstanden sei:

II.



In diesem Falle zeigten die Analysen einen zu geringen Chlorgehalt.

Berechnet für $C_{14}H_{10}Cl_4$

Cl = 44,34 %.

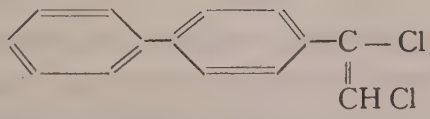
Es scheint demnach das erhaltene Produkt ein Gemisch zu sein.

Mit dieser Verbindung wurden weiterhin Versuche vorgenommen, um durch Abspaltung von einem Molekül Salzsäure zu einem Dichlorstyrol zu gelangen.

10 g des Körpers unterwarf ich unter vermindertem Druck in einem Vakuumkolben für feste Körper der Destillation. Bei 10 mm Druck und einer Temperatur von 200° bis 220° C gingen dicke, klare, ölige Tropfen über, die sogleich in der Vorlage erstarrten. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte dieses

Produkt einen ungleichen Schmelzpunkt von 43 ° bis 48 ° C. Bei gewöhnlichem Druck war die Verbindung nicht destillierbar, sondern färbte sich bei höherer Temperatur unter Zersetzung braun und fing an zu verkohlen

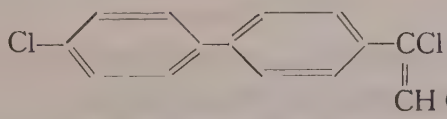
Die Verbindung konnte folgendermassen zusammengesetzt sein:



Eine Chlorbestimmung hierzu ergab:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{10}Cl_2$	
Cl = 29,31 %	34,64 %.

Da sich auch hier ein zu hoher Chlorgehalt ergab, so waren wohl ebenfalls Beimengungen des durch Phosphorpentachlorid im paraständigen Phenylrest chlorierten Produktes, eines p. Chlor-Diphenyl-α-β-Dichlorstyrols



vorhanden. Es findet hierdurch meine vorherige Annahme, dass ich es mit einem Gemisch zweier Produkte zu tun hatte, eine weitere Bestätigung.

Der Chlorgehalt dieser Verbindung berechnet sich auf 37,62 %.

Auch einen noch anderweitig modifizierten Abspaltungsversuch habe ich vorgenommmen.

Ich erhitzte im Ölbade unter Evakuierung, indem ich die Temperatur von 70 ° auf 150 ° C steigerte.

Auch durch diese Manipulation wurde nur eine geringe Salzsäureabspaltung erreicht, und es ergab die Analyse noch 33,29 % Cl.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf p. Monochloracetyldiphenyl.

10 g Keton wurden in einem trocknen Rundkolben mit der molekularen Menge (19 g) Phosphorpentabromid unter dem Abzuge versetzt und beide Substanzen gut durcheinander geschüttelt. Alsdann wurde der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwickelung verflüssigte sich das Gemisch und nahm eine braune Farbe an. Die Umsetzung sollte hier, entsprechend der Gleichung

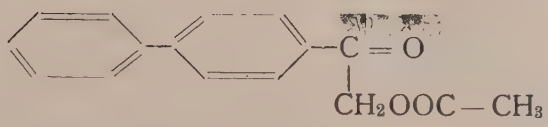
$$C_6H_5C_6H_4C(=O)-CH_2Cl + PBr_5 =$$

$$C_6H_5C_6H_4C(Br_2)-CH_2Cl + POBr_3$$

vor sich gehen und sich der Konstitution nach ein Dibrom-Monochloräthyldiphenyl bilden.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, in welchem es sich als dunkelgefärbter, zähflüssiger Körper ausschied. Mit diesem Reaktionsprodukt nahm ich mannigfache Versuche vor, um durch Umkrystallisieren einen einheitlichen Körper zu isolieren. Wohl stiess ich immer auf gut krystallisierte Verbindungen, jedoch variierten deren Schmelzpunkte derartig, dass ich von einer weiteren Bearbeitung dieser Gemische absehen musste.

p. Phenylbenzoylmethylessigester.



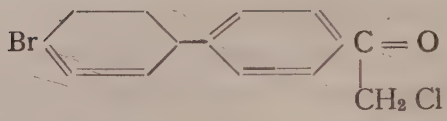
10 g Monochloracetyldiphenyl löste ich heiss in der gerade erforderlichen Menge Alkohol und trug hierein 25 g Kaliumacetat, das mit Alkohol angeschlämmt war. Ich erhielt die Mischung längere Zeit unter Rückflusskühlung in mässigem Sieden, wobei sie sich rötete und reichlich Chlorkalium abschied. Nach etwa fünf Stunden war die Umsetzung beendet, so dass eine herausgenommene Probe nach dem Auswaschen mit Wasser beim Verbrennen am Kupferdraht keine Chlorreaktion mehr gab. Ich destillierte nunmehr den Alkohol auf dem Wasserbade ab, entfernte das ausgeschiedene Chlorkalium durch öfteres Auswaschen mit Wasser und reinigte den nun entstandenen Körper durch Kochen mit Tierkohle in sehr mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung. Nach dem Filtrieren schied sich der Ester bei längerem Stehen in Form von weissen Blättchen ab, die ich im Absaugeexsikkator über Schwefelsäure trocknete. Der Schmelzpunkt lag bei 113 ° C.

Die Analyse ergab:

0,1691 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4704 g CO_2 und 0,0917 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{16}H_{14}O_3$		
C = 75,57 %	. . . . .	75,86 %.
H = 5,51 „	. . . . .	6,02 „

4-Chloracetyl-4^1-brom-Diphenyl.



Auch in das Monobromdiphenyl lässt sich leicht ein Chloracetylrest einführen. Zur Darstellung löste ich 6 g Monobromdiphenyl und 12 g Chloracetylchlorid in circa 30 g Schwefelkohlenstoff und trug in die Lösung 20 g Aluminiumchlorid in gepulvertem Zustande ein. Die Reaktion fand lebhaft statt, wobei sich das Gemisch gelblich färbte. Nachdem der Schwefelkohlenstoff durch Abgiessen entfernt war, wurde die Aluminiumdoppelverbindung durch Wasser zersetzt. Es schied sich ein weissgrauer Körper aus. Derselbe war in Alkohol schwer, leicht dagegen in Chloroform löslich.. Aus letzterem krystallisierte die Verbindung in gelblichen, glänzenden Nadeln aus, welche einen konstanten Schmelzpunkt von 148° C zeigten.

Brom- und Chlorbestimmung.

0,1526 g angewandte Substanz ergaben 0,1627 g Ag Br und Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{10}OBrCl$	
Br + Cl = 37,31 %	37,15 %

4-4¹-Dichloracetyldiphenyl.

Dieses Diketon wurde nach der von Verley[1] entdeckten Methode dargestellt.

20 g Diphenyl wurden in einem Kolben in viel Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 120 g Aluminiumchlorid zusammengebracht. Sodann wurden durch einen Scheidetrichter tropfenweise 50 g Chloracetylchlorid zugeführt, während der Kolben fortwährend umgeschüttelt wurde. Die sich bildende Salzsäure saugte ich durch Evakuieren des Kolbens ab. Schliesslich erwärmte ich noch unter Absaugen schwach auf dem Wasserbade, bis sich keine Salzsäuredämpfe mehr entwickelten und sich eine dicke rotbraune Aluminiumdoppelverbindung gebildet hatte. Der über dieser stehende Schwefelkohlenstoff wurde abgegossen und die zurückbleibende Masse mit Eiswasser zersetzt. Unter heftigem Zischen schied sich die gesuchte Substanz als gelbes Pulver aus. Dieses Rohprodukt löst sich schwer, selbst in siedendem Toluol und krystallisiert in gelben Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 227° C.

Unlöslich war die Verbindung in Wasser und

---

1) Chem. Centralbl. 1897 II, 1171. (Bull. Soc. Chim. Paris [3 17, 506—510, 20/5.)

Alkohol, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leichter löslich in Toluol.

Um das Diketon rein zu erhalten, war es notwendig, sechsmal mehr Aluminiumchlorid als Diphenyl anzuwenden, da sich bei geringerem Zusatz von Aluminiumchlorid Beimengungen von p-Chloracetyldiphenyl vorfanden.

Die Bildung des Diketons vollzog sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5C_6H_5 + 2\,CH_2ClCOCl =$$

$$ClCH_2C(=O)-C_6H_4-C_6H_4C(=O)-CH_2Cl$$

$$+ HCl \qquad + HCl$$

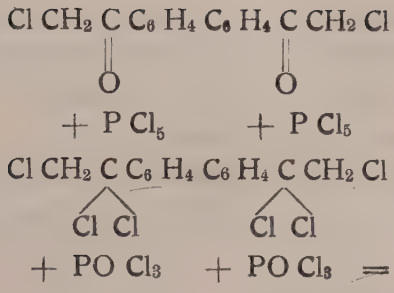
Chlorbestimmung.

0,1161 g Substanz, mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 180°—190° C im Schiessofen erhitzt, ergaben 0,1107 g Ag Cl beziehungsweise 0,0274 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{12}O_2Cl_2$	
$Cl = 23{,}12\ \%$	23,60 %

Einwirkuug von Phosphorpentachlorid auf 4-4¹-Di-chloracetyldiphenyl.

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid hoffte ich, die beiden Sauersfoffatome der Carbonylgruppen durch Chlor ersetzen zu können nach folgendem Schema:

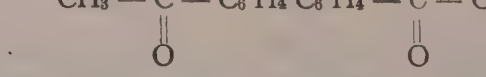


7 g trockenes 4 - 4¹ . Di - chloracetyldiphenyl brachte ich mit 10 g fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen unter Rückflusskühlung auf dem Sandbade vorsichtig zum Schmelzen. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, der Inhalt erstarrte öfters, wurde aber durch schwaches Erhitzen wieder verflüssigt. Sobald die Reaktion beendet war, liess ich den Kolben erkalten und goss den Inhalt vorsichtig in durch Eis gut abgekühltes Wasser. Hierdurch wurde das entstandene Phosphoroxychlorid gelöst, während sich das Reaktionsprodukt als gelbe harzige, leicht knetbare Masse abschied. Dieses Produkt wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung abgehoben und mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb eine harzige Masse zurück. Mit einem Teil derselben nahm ich eine Vakuumdestillation vor. Schon bei 40 mm gingen zwischen 50 ° und 100 ° C stossweise etliche trübe, dickflüssige Tropfen über. Um die Hauptmenge zu destillieren, musste ich den Druck auf 10 mm erniedrigen und die Temperatur auf 190° — 200° C erhöhen. Es trat hierbei Zersetzung ein.

Ein negatives Resultat hatten weiterhin Versuche, die bezweckten, den verharzten Körper aus irgend einem Lösungsmittel zum Krystallisieren zu bringen. Auch in der Kältemischung gelang es mir nicht, dieses Produkt zum Erstarren zu bringen.

Einwirkung von Acetylbromid auf p. Monochloracetyldiphenyl.

4 g des Monoketons brachte ich mit 20 g Aluminiumchlorid und ungefähr 25 g Schwefelkohlenstoff in einem Rundkolben zusammen und liess nach der Methode von Verley tropfenweise Acetylbromid unter Evakuierung einwirken. Zum Schluss erwärmte ich noch schwach auf dem Wasserbade. Ich zersetzte die Aluminiumdoppelverbindung mit Wasser, wobei sich das Keton gelblich ausschied. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich schöne gelblichweisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 130° C. Es hatte sich hierbei nicht, wie beabsichtigt, ein 4-Acetyl-4¹.Chloracetyldiphenyl



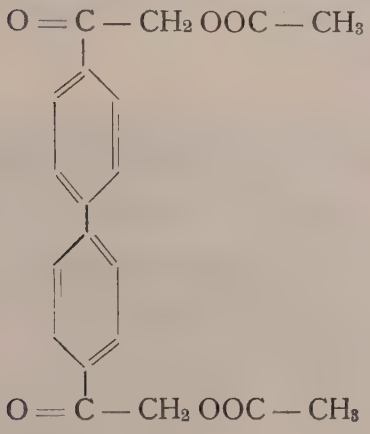
gebildet, sondern die Verbindung erwies sich als ein unangegriffenes p. Monochloracetyl, was auch eine Chlorbestimmung bestätigte.

Chlorbestimmung.

0,1844 g Substanz gaben nach Carius 0,0840 g AgCl, entsprechend 0,0208 g Cl.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{14}H_{11}ClO$:	
$Cl = 15{,}40\ \%$	$15{,}45\ \%$.

p Dibenzoyl-Di-Methylessigester.



5 g 4.4[1] - Di - Chloracetyldiphenyl kochte ich mit 23 g essigsaurem Kalium und 30 g Alkohol in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler. Nach achtstündigem Kochen ist die Esterfizierung eingetreten. Aus der alkoholischen Lösung wird der Ester direkt mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert, sorgfältig mit viel Wasser nachgewaschen und endlich aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Es resultieren weisse glänzende Blättchen, die bei 194—195° C schmelzen und keine Halogenreaktion mehr zeigen. Der Ester ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

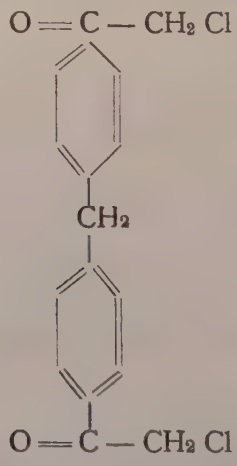
Analyse:

0,1832 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4568 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_6$:	Gefunden:
C = 67,79 %	68,00 %
H = 5,09 „	5,57 „.

Einwirkungen von Chloracetylchlorid auf Diphenylmethan.

4 . 4^1-Di-Chloracetyl-Diphenylmethan.



I. 10 g Diphenylmethan versetzte ich mit 15 g Chloracetylchlorid und 40 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff. Zu dieser Mischung fügte ich allmählich 50 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid hinzu. Namentlich bei direktem Sonnenlicht ging die Reaktion sehr glatt von statten. Die sich ausscheidende

Aluminiumdoppelverbindung war dunkelrot gefärbt, zäh und dickflüssig. Wird diese, nachdem der Schwefelkohlenstoff durch Abgiessen entfernt ist, in Eiswasser eingetragen, so scheidet sich die Chloracetyl-Diketonverbindung als gelbe feste, bröcklige Masse ab. Diese, direkt mit Alkohol gekocht und umkrystallisiert, gibt ein gelb krystallinisches Produkt vom Schmelzpunkte 120° C. Die Ausbeute entspricht ungefähr 80% der Theorie.

Die Umsetzung vollzieht sich nach folgendem Schema:

$$C_6H_5CH_2C_6H_5 + 2\,CH_2ClCOCl =$$
$$ClCH_2COC_6H_4CH_2C_6H_4COCH_2Cl + 2\,HCl.$$

Eine zweite Ketonisierung wurde nach der von Verley entdeckten Methode angestellt.

II. 20 g Diphenylmethan löste ich in einem Kolben in reichlicher Menge Schwefelkohlenstoff, gab 100 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid zu und führte durch einen Scheidetrichter tropfenweise 30 g Chloracetylchlorid ein. Die sich entwickelnden Salzsäuredämpfe wurden durch Evakuieren abgesaugt. Wesentlich intensiver ging die Einwirkung vor sich, wenn ich noch zum Schluss den Kolben längere Zeit in heissem Wasser erwärmte. Sodann war es ratsam, das Reaktionsgemisch zur völligen Ketonisierung noch zwölf Stunden stehen zu lassen. Hiernach wurde das organische Aluminiumdoppelsalz vom Schwefelkohlenstoff befreit und mit Eiswasser zersetzt, was unter starkem Zischen und intensiver Entwicklung von Salzsäuredämpfen vor sich ging. Auch ver-

spürte ich einen unangenehm heftigen Reiz auf die Schleimhäute. Es musste sich somit ein anderes Keton, als das zuvor beschriebene, gebildet haben. Auch schied sich das neue Produkt nicht fest aus, sondern blieb, selbst bei längerem Stehen, eine ölige, klebrige Masse von gelblicher Farbe. Verschiedentliche Manipulationen, die ich anstellte, um durch Umkrystallisieren ein reines Produkt zu erhalten, erwiesen sich ergebnislos. Nur bei längerem Kochen mit Wasser krystallisierten aus dem Filtrat schöne weisse, glänzende Nadeln, doch nur in sehr geringer Ausbeute. Als einzig lohnendes Verfahren dieses Keton rein zu erhalten, erwies sich als zweckmässige Operation eine Destillation mit Wasserdämpfen. Hierbei wurde eine grössere Ausbeute erhalten. Die Verbindung schmolz bei 56° C., sie löst sich in heissem Wasser, als auch in Ähter, Alkohol, Benzol, Essigäther und Chloroform.

Es lag zunächst nahe, als Erklärung dafür, dass hier wesentlich verschiedene Ketone vom Schmelzpunkt 120° und 56° C entstanden sind, anzunehmen, dass isomere Körper vorliegen. Auch durch die Analysen schien sich diese Annahme zu bestätigen.

Chlorbestimmungen:

A. Verbindung vom Schmelzpunkt 120° C.

I. 0,0970g angewandte Substanz ergaben 0,0894 g Ag Cl, entsprechend 0,0221 g Cl.

II. 0,1011 g angewandte Substanz ergaben 0,0948 g Ag Cl, entsprechend 0,0228 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{17} H_{14} O_2 Cl_2$	I.	II.
Cl = 22,11 %	22,78 %	22,55 %.

B. Verbindung vom Schmelzpunkt 56 ° C.

0,1420 g angewandte Substanz ergaben 0,1305 g Ag Cl, entsprechend 0,0322 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17} H_{14} O_2 Cl_2$	
Cl = 2211 %	22,67 %

Um die Konstitution dieser vermeintlichen Isomeren näher zu ergründen, unterwarf ich jede dieser Verbindungen der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Zu dem Zwecke wurden je 2 g erst in der Kälte, dann in gelinder Wärme auf dem Wasserbade mit der zur Oxydation der beiden Chloracetylgruppen nötigen Mengen einprozentiger Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von etwas Alkali behandelt. Nach vierundzwanzigstündiger langsamer Oxydation war die Reaktion beendet. Die vom Braunstein abgeschiedene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure das Oxydationsprodukt ausgefällt. Die entstandenen Verbindungen lösten sich glatt in Natronlauge und machten sich so als Säuren erkennbar. Sie stellten gelblich weisse Blättchen dar. Das Oxydationsprodukt des bei 120° C schmelzenden Diketons hatte einen Schmelzpunkt von über 300 ° C, und die Verbrennung erwies, dass hier Terephtalsäure vorlag. Es musste

demnach in diesem Falle ein Para-Diketon vorliegen. Hingegen zeigte die Säure des bei 56 ° C schmelzenden Ketons einen konstanten Schmelzpunkt von 120 ° C und erwies sich als Benzoesäure.

Analyse:

0,1414 g angewandte Terephtalsäure ergaben bei der Elementaranalyse 0,3012 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.

Berechnet: für $C_8 H_6 O_4$	Gefunden:
C = 57,83 %	57,21 %
H = 3,61 „	4,13 „

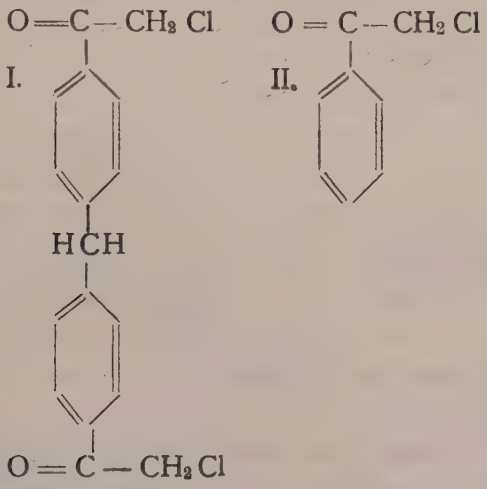
Zur genauen Kenntnis obiger aus dem Diphenylmethan erhaltenen Ketone habe ich eine Anzahl wohlcharakterisierter Verbindungen derselben dargestellt. Meine Versuche erstreckten sich zunächst auf das bei 56 ° C schmelzende Keton, und es gelang mir, von demselben ein Styrol, Acetylen, Oxim, Imidazol und das salzsaure Salz letztgenannter Base zu erhalten. Ich machte nämlich die Beobachtung, dass sich nicht im Sinne meiner Erwartungen ein zweifach chloracetyliertes Diphenylmethan gebildet hatte, sondern dass eine Spaltung des Diphenylmethans eingetreten war und sich ein einfach chloracetylsubstituiertes Keton des Benzols

$$C_6 H_5 CO CH_2 Cl$$

gebildet hatte.

Einwirkungen von Chloracetylchorid auf Diphenylmethan unter obigen eingehend erwähnten Bedingungen lieferten daher nicht, wie zu Anfang gehofft, isomere

Diketone, sondern es kommen den erhaltenen Verbindungen folgende Konstitutionen zu:



Eine Einführung von zwei Chloracetylgruppen in das Diphenylmethan lässt sich demnach bei gewöhnlicher Temperatur glatt bewerkstelligen, während bei Wärmezufuhr oder unter vermindertem Druck eine Spaltung des Diphenylmethans hervorgerufen wird. Dafür, dass im ersten Falle ein Diketon entstanden ist, spricht unter anderem die Terephtalsäurebildung seines Oxydationsproduktes, während im andern Falle für die Bildung eines Monochloracetylbenzols folgende Beweise sprechen:

a) Smp. 56 °.

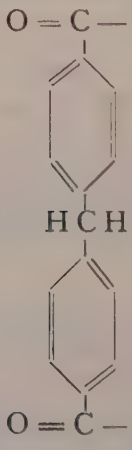
b) Bei der Oxydation dieses Ketones hatte sich Benzoesäure gebildet.

c) Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstand das schon bekannte α-β-Dichlorstyrol und

d) erhielt ich aus dem Keton das schon von Scholl dargestellte Oxim. Smp. 86 °

Zur Ausführung dieses Versuches mischte ich 10 g 4 . 4[1] Dichloracetyldiphenylmethan in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr mit 15 g Phosphorpentachlorid. Nach Beendigung der Reaktion goss ich das harzige Einwirkungsprodukt in Wasser, worin es auch bei längerem Stehenlassen nicht in einen starren Zustand überging. Auch bei verschiedentlichen Krystallisationsversuchen, die ich in Alkohol, Benzol und Chloroformlösung vornahm, resultierte immer nur ein harziges, klebriges Produkt. Ferner bei Destillationen unter gewöhnlichem und vermindertem Druck konnte ich zu keinem positiven Resultate kommen, da alle Destillate regelmässig einen zersetzten und verharzten Körper lieferten. Dagegen gelang es mir, von diesem Para-Diketon weiter unten behandelte Derivate darzustellen.

p. Dibenzoylmethan-Dimethylessigester.



2 g p. Diketon kochte ich mit 10 g essigsaurem Kalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach fünfstündigem Erhitzen

war eine vollständige Esterifizierung eingetreten, was eine herausgenommene halogenfreie Probe bewies. Beim Erkalten schied sich aus der alkoholischen Lösung die Verbindung durch Zusatz von Wasser als gelber voluminöser Niederschlag aus. Der Ester wurde abfiltriert und durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Chlorkalium völlig befreit. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schied sich die Verbindung gelb krystallinisch aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 97° C.

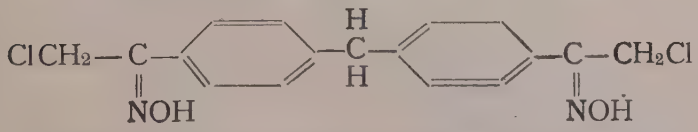
Analyse.

0,1991 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben beim Verbrennen 0,4978 g CO_2 und 0,0998 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{21}H_{20}O_6$	
C = 68,47 %	68,19 %
H = 5,43 „	5,63 „

Dioxim des 4 . 4[1] Dichloracetyldiphenylmethan.

Dieses Dioxim wurde nach der von H. Korten und R. Scholl[1] erwähnten Methode erhalten.

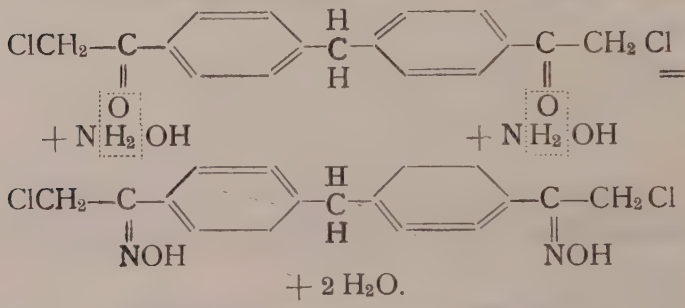


2g 4 . 4[1] Dichloracetyldiphenylmethan löste ich durch Erwärmen in einem grossen Reagenzglase in der gerade nötigen Menge Methylalkohol auf. Sodann gab ich unter langsamem Umrühren die sechsfache molekulare Menge von in Wasser gelöstem

1) Ber. XXXIV, 1901.

salzsauren Hydroxylamin hinzu. Es schied sich sofort ein dichter gelber Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Stehen (circa 12 Stunden), wurde das Dioxim abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten gelblich krystallinische Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 188° C lag.

Die Bildung vollzog sich nach der Gleichung:



Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Chlorbestimmung.

0,1396 g Substanz ergaben 0,1190 g Ag Cl, entsprechend 0,0295 g Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,1186 g Substanz ergaben 9,3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C und 754 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17} H_{16} O_2 N_2 Cl_2$	
Cl = 20,22 %	21,13 %
N = 7,97 %	9,02 %

Einwirkung von Brompropionylbromid auf Diphenylmethan.

5 g Diphenylmethan brachte ich mit 25 g Aluminiumchlorid zusammen, übergoss das Gemenge

mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff und setzte nach und nach 15 g Brompropionylbromid hinzu. Schon in der Kälte erfolgte geringe Bromwasserstoffentwicklung, die durch mehrstündiges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wurde. Die resultierende rotbraune dickflüssige Masse, von der der Schwefelkohlenstoff sich leicht abgiessen liess, wurde in Eiswasser gegeben. Nunmehr wurde die klebrige Masse, welche sich in den meisten Lösungsmitteln leicht auflöste, aber aus keinem derselben auskrystallisierte, mit Äther vom Wasser abgehoben. Ich versuchte nun, nachdem ich den Äther abgedampft hatte, das dickölige Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck zu destillieren, wobei nicht gänzlich ohne Zersetzung bei völlig ungleichen Temperaturen eine stark in die Augen beissende rötliche, harzige Flüssigkeit überging.

Auch ein zweiter Versuch, den ich nach der Verley'schen Methode anstellte, um zu einem erwünschten 4 . 4[1] Dibrompropionyldiphenylmethan nach der Gleichung:

$$CH_2(C_6H_5)_2 + 2\,CH_3\,CH\,Br\,CO\,Br =$$
$$CH_3\,CH\,Br\,CO\,C_6H_4\,CH_2\,C_6H_4\,CO\,CH\,Br\,CH_3 + 2\,H\,Br$$

zu gelangen, lieferte kein Resultat.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Triphenylmethan.

20 g Triphenylmethan löste ich in einem dickwandigen Rundkolben in Schwefelkohlenstoff auf, versetzte diese Lösung mit 100 g fein pulverisiertem

Aluminiumchlorid und liess vorsichtig durch einen Scheidetrichter 50 g Chloracetylchlorid hinzutröpfeln. Die sich entwickelnden Salzsäuredämpfe saugte ich durch Evakuieren ab. Die Reaktion vollzieht sich in der schon bei Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Diphenylmethan angegebenen Weise. Auch hier scheiden sich bei der Zersetzung des organischen Aluminiumdoppelsalzes durch Eiswasser ölige, klebrige aber mehr rötlich gefärbte Massen ab. Auch verspürte ich ein unangenehmes, heftig niesenerregendes Beissen. Obgleich ich nach den verschiedensten Richtungen hin Krystallisationsversuche anstellte, so erhielt ich nie einen erwünschten Erfolg. Nur aus einer heissen wässerigen Lösung konnte ich Krystalle erhalten. Um ein Keton in leidlicher Ausbeute zu bekommen, war es hier ebenfalls, wie bei dem Diphenylmethan, notwendig, ein Übertreiben mit Wasserdämpfen vorzunehmen. Es resultierte ein glänzend weisser, krystallinischer Körper, dessen Schmelzpunkt bei 56^0 C lag. Die Ketonverbindung löste sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heissem Wasser und erwies sich auch sonst analog mit dem schon aus dem Diphenylmethan zurückgebildeten Chloracetylbenzol. Es hatte somit auch bei dem Triphenylmethan eine Ketonisierung bei Zufuhr von Wärme nach der Verley'schen Methode eine Spaltung der Kohlenwasserstoffverbindung hervorgerufen und sich wiederum einfach chloracetyliertes Benzol gebildet. Die Verbindung wurde auch noch durch die Analyse erkannt.

Chlorbestimmung.

0,1118 g Substanz ergaben nach Carius 0,1037 g Ag Cl, entsprechend 0,0257 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8 H_7 OCl$	
Cl = 22,97 %	22,80 %

In analoger Weise, wie ich bei dem Diphenylmethan dadurch, dass ich zu dem mit Chloracetylchlorid und Schwefelkohlenstoff versetzten Einwirkungsgemisch portionsweise Aluminiumchlorid hinzusetzte, zu einer Paradiketonverbindung gelangte, hoffte ich, auch beim Triphenylmethan unter denselben Bedingungen ein

$$CH(C_6H_4 CO CH_2 Cl)_3$$

zu erhalten. In gewisser Hinsicht bestätigte sich meine Annahme. Ein nach angegebener Methode behandeltes Triphenylmethan zeigte einen sehr variierenden Schmelzpunkt. Beim Verbrennen auf einem Platinbleche hinterliess dieses Produkt immer einen Rückstand von grösseren Mengen anorganischer Substanz. Es hatte sich vermutlich bei diesem Reaktionsverlauf eine schwer zersetzliche Aluminiumdoppelverbindung gebildet. Auch bei häufigem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser war es nicht möglich, ein von der anorganischen Aluminiumverunreinigung befreites, konstant schmelzendes Produkt zu erhalten.

4.4[1] Dichloracetyldibenzyl.

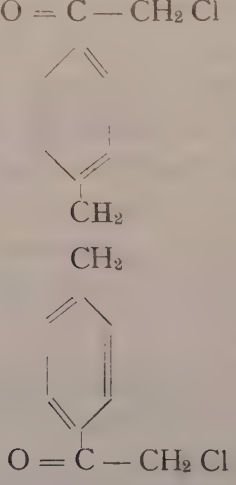
Das bei der Darstellung dieser Ketonverbindung angewandte Dibenzyl =

$$C_6 H_5 CH_2 CH_2 C_6 H_5$$

hatte ich nach den Angaben von A. Messinger und Comey[1] angefertigt, wie folgt:

Ich erhitzte 50 g Benzylchlorid mit 12 g grob geschnittenem Natrium über freier Flamme drei bis vier Stunden unter Rückflusskühlung in einem Kolben. Beim Abdestillieren des gebildeten Dibenzyls vom Natrium und zurückbleibenden Zersetzungsprodukten ging bei 283° bis 284° C ein klares Öl über, aus welchem sich beim Erkalten die Krystalle abschieden. Auf einem Tonteller abgepresst und im Absauge-exsikkator getrocknet, zeigte die Verbindung einen konstanten Schmelzpunkt von 51° bis 52° C, sodass ich dieses Produkt, ohne es umzukrystallisieren, für meine Zwecke verwenden konnte.

Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf obige frisch dargestellte Verbindung gelangte ich zu einem 4.4[1] Dichloracetyldibenzyl unter Anwendung der Methode von Verley folgendermassen:



1) Ber. XXIII[1] 1115.

4 g Dibenzyl brachte ich mit 10 g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid bei reichlichem Zusatz von Schwefelkohlenstoff zusammen und fügte tropfenweise in dieses Gemisch unter Evakuierung 7 g Chloracetylchlorid hinzu. Nachdem die Reaktion beendet, wurde das rötliche, dickflüssige, organische Aluminiumdoppelsalz zunächst von Schwefelkohlenstoff befreit und sodann in gut abgekühltes Wasser hineingegossen, wobei es sich zersetzte. Das Diketon schied sich als gelber amorpher Niederschlag ab und wurde abfiltrirt und mit Alkohol und Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat resultierten gelbe Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 140° C.

Chlorbestimmungen.

I. 0,0732 g angewandte Substanz ergaben 0,0613 g Ag Cl, entsprechend 0,0152 g Cl.

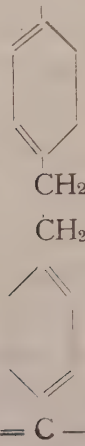
II. 0,1320 g angewandte Substanz lieferten 0,1105 g Ag Cl, beziehungsweise 0,0275 g Cl.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{18} H_{16} O_2 Cl_2$:	I.	II.
Cl = 21,47 %	20,76 %	20,83 %.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 4 . 4¹ Dichloracetyldibenzyl.

Diese Versuche erfolgten unter denselben Bedingungen, wie beim oben angeführten Diketon des Diphenylmethans. Auch hier operierte ich stets mit demselben negativen Erfolg, und das Fünffachchlorphosphor wirkte ebenfalls zersetzend.

α-β-p. **Dibenzoylaethan-Dimethylessigester.**



$$O = C - CH_2\,OOC - CH_3$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$O = C - CH_2\,OOC - CH_3$$

2 g 4.4[1] Dichloracetyldibenzyl kochte ich mit 10 g Kaliumacetat in alkoholischer Lösung unter Rückflusskühlung so lange, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Ausfällen des Esters mit Wasser, beim Verbrennen am Kupferdraht keine Chlorreaktion mehr zeigte. Zur völligen Umsetzung war ein fünfstündiges Kochen erforderlich. Beim Erkalten schied sich nach Zusatz von Wasser der Ester aus, der sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wurde. Die Verbindung schied sich aus Alkohol in weissen Krystallen aus, die bei 197° schmolzen.

Analyse.

0,1006 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,2535 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22}H_{22}O_6$	
C = 69,10 %	68,70 %
H = 5,75 „	6,32 „

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie insbesondere Herrn Privatdozent Dr. F. Kunckell auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.